

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3173

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 G 63/181
63/78

識別記号
NNT

庁内整理番号

F I
C 08 G 63/181
63/78

技術表示箇所

NNT

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号

特願平7-157298

(22)出願日

平成7年(1995)6月23日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 田中 穂積

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 中泉 早苗

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】長鎖メチレン鎖を有するポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】長鎖のメチレン鎖長を側鎖に有した有用なポリエステルを提供する。

【構成】分子量350以上1000以下の脂肪族アルコールと環状酸無水物とを反応させてなる長鎖メチレン鎖長のエステル基を有する芳香族ジカルボン酸類およびジオール類を反応させてなるポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子量350以上1000以下の脂肪族アルコールと環状酸無水物とを反応させてなる長鎖メチレン鎖長のエステル基を有する芳香族ジカルボン酸類およびジオール類を反応させてなるポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、長鎖メチレン鎖を有する事からワックスの性質と棒状の全芳香族ポリエステルの場合、サーモトロピック液晶特性を兼ね備える事も可能な有用なポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ワックスは、プラスチック並びにゴム加工の滑剤、離型剤、接着剤の物性調整剤等に広く用いられており、低分子量ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどが一般的である。しかし、低分子のため揮発や溶出等により長期間使用時はワックスの効果が薄れるか、または無くなってしまう。この様な理由のためにより高分子量のワックスが要求されている。芳香族ポリエステルはバラ体構造をもたす事により、棒状の形態をもたす事により液晶性を持たせる事が出来、高強度なポリエステルを与える。これは一般にエンジニアリングプラスチックと言われよく知られている。一般的には200℃以上の高温下で紡糸、成型を行うために非常に高価な設備が必要であった。より低い温度条件下での成型加工が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、モノマーの組み合わせにより比較的低い温度でポリマーを配向させる事が出来るポリエステル類を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子量350以上1000以下の脂肪族アルコールと環状酸無水物とを反応させてなる長鎖メチレン鎖長のエステル基を有する芳香族ジカルボン酸類およびジオール類を反応させてなるポリエステルを提供するものである。

【0005】本発明の脂肪族アルコールは、分子量350以上1000以下の直鎖状、あるいは、分枝状の脂肪族アルコールである。

【0006】環状酸無水物としては、トリカルボン酸無水物、テトラカルボン酸無水物、その他多価のカルボン酸無水物であってもよく、具体的には、無水トリメリット酸、無水1,4,5-ナフタレントリカルボン酸、無水2,6,7-ナフタレントリカルボン酸、無水3,3',4-ジフェニルトリカルボン酸、無水3,3',4-ベンゾフェノントリカルボン酸、1,3,4-シクロペンタントリカルボン酸、無水2,2',3-ジフェニルトリカルボン酸ジフェニルスルホン-3,3',4-

-トリカルボン酸、ジフェニルイソプロピリデン-3,3',4-トリカルボン酸、無水3,4,10-プロピレントリカルボン酸、エチレントリカルボン酸、無水ピロメリット酸、無水ビフタル酸、無水3,3',4,4'-ベンゾフェノントラカルボン酸、無水ビシクロ[2,2,2]オクトー-5-エン-2,3-ジカルボン酸、無水ビシクロ[2,2,2]オクトー-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、無水1,2,6,7-キサントンテトラカルボン酸、無水1,2,6,7-チオキサントンテトラカルボン酸、無水1,2,6,7-アントラキノンテトラカルボン酸無水ペリレンテトラカルボン酸等が例示できる。

【0007】長鎖メチレン鎖長のエステル基を有するジカルボン酸モノマー類の合成は脂肪族アルコールと環状酸無水物との通常のエステル化反応で得る事が出来る。反応温度条件については脂肪族アルコールの融点を越える温度、すなわち50℃～200℃が望ましい。また、アルコールが反応溶媒ともなり得るので、無溶剤で合成可能であるが、反応速度を制御するために、有機溶剤中で反応を行っても良い。エステル化反応により、例えば無水ベンゼンテトラカルボン酸のカルボキシル基の位置がパラ位またはメタ位の誘導体が得られる。得られたポリマーの配向をコントロールするためには、バラ体とメタ体の分離精製が好ましい。通常のポリエステル合成にはバラ体、メタ体混合物を精製分離なく用いる事が精製工程が省けるために好ましい。

【0008】ジオール類としては、芳香族あるいは、脂肪族のジオール類を用いる事が出来る。芳香族ジオールとしては、ハイドロキノン、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル等がある。脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレンジオール、ポリエステルジオール、ポリブタジエンジオール等が有るがこれに限定されるものでなくジオール類で有れば使用可能である。また、場合によっては3官能の水酸基を有するグリセリン等も使用可能である。

【0009】この得られたポリエステルは酸化、接着剤の成分、プラスチックの活性改良添加剤、顔料分散体及び樹脂マスターbatchの顔料分散助剤、各種材料の相溶性付与剤として用いることができる。ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルなどの一般的なポリマー類と混合して用いることもできる。また分散性の悪

い二種類以上のポリマーの分散助剤として用いる事も可能である。

【0010】

ジカルボン酸〔A〕の合成

無水ピロメリット酸

ユニリン425（東洋ペトロライト社製、数平均分子量460、脂肪族アルコール）

上記混合物を120℃で5時間、加熱搅拌した。反応の終点は赤外吸収スペクトルの1780cm⁻¹付近の酸無水物の吸収が無いことで確認した。生成物は、赤外吸収スペクトルの結果、1730cm⁻¹のエステル基の吸収

ポリエステルの合成

ジカルボン酸〔A〕

ビフェノール

パラトルエンスルホニルクロリド

ピコリン

上記混合物を搅拌しながら100℃までゆっくりと昇温し、次いで100℃の温度で約5時間反応させた。生成物はメタノールで沈澱精製し、溶媒を除去した。得られた芳香族ポリエステルは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（G P C）の結果から、数平均分子量は約3000であった。得られたポリエステルを加熱型偏光

ジカルボン酸〔B〕の合成

無水ピロメリット酸

ユニリン700（東洋ペトロライト社製、数平均分子量700、脂肪族アルコール）

【0013】上記混合物を120℃で5時間、加熱搅拌した。反応の終点は赤外吸収スペクトルの1780cm⁻¹

ポリエステルの合成

ジカルボン酸〔B〕

ビフェノール

パラトルエンスルホニルクロリド

ピコリン

上記混合物を搅拌しながら100℃までゆっくりと昇温し、次いで100℃の温度で約5時間反応させた。生成物はメタノールで沈澱精製し、溶媒を除去した。得られた芳香族ポリエステルは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（G P C）の結果から、数平均分子量は約

ジカルボン酸〔C〕合成

無水トリメリット酸

ユニリン700（東洋ペトロライト社製、数平均分子量700、脂肪族アルコール）

上記混合物を120℃で5時間、加熱搅拌した。反応の終点は赤外吸収スペクトルの1780cm⁻¹付近の酸無

ポリマーの合成

ジカルボン酸〔C〕

ビフェノール

パラトルエンスルホニルクロリド

ピコリン

上記混合物を搅拌しながら100℃までゆっくりと昇温

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。例中、部は重量を表す。

実施例1

19部

と、1704cm⁻¹のカルボキシル基の吸収があることから反応性エステル化合物であり、融点80℃の乳白色のロウ状の固体であった。

【0011】

17.5部

2.8部

7.4部

60部

顕微鏡により90℃で液晶挙動が観察出来、ポリマーは配向されている事が分かった。また冷却しても、その配向は保持され、一般的なポリアリレンと同じ様な液晶ポリエステルとしての挙動が確認された。

【0012】実施例2

13部

87部

付近の酸無水物の吸収が無いことで確認した。生成物は、融点95℃の乳白色のロウ状の固体であった。

24.3部

2.8部

7.4部

60部

3500であった。得られたポリエステルを加熱型偏光顕微鏡により110℃で配向して液晶挙動が観察出来た。また冷却してもその配向が保持され液晶挙動が確認された。

【0014】実施例3

21.5部

78.5部

水物の吸収が無いことで確認した。生成物は、融点95℃の乳白色のロウ状の固体であった。

23.9部

2.8部

7.4部

60部

し、次いで100℃の温度で約5時間反応させた。生成

物はメタノールで沈殿精製し、溶媒を除去した。得られた芳香族ポリエステルは、グルバーミエーションクロマトグラフィー (G P C) の結果から、数平均分子量は約 2500 であった。得られたポリエステルを加熱型偏光

ジカルボン酸 [D] の合成

無水ピロメリット酸

ユニリン 425 (東洋ペトロライト社製、数平均分子量 460、脂肪族アルコール)

キシレン

上記混合物を 100°C で 5 時間加熱攪拌した。反応の終点は赤外吸収スペクトルの 1780 cm⁻¹ 付近の酸無水物の吸収が無いことで確認した。生成物は、室温まで冷却し真空オーブンにて溶剤を除去した。得られた脂肪族エステルは、融点 80°C の白色のロウ状の固体であった。また、実施例 1 と同様にポリエステルの合成を行つた。

ポリエステル合成結果

酸無水物	アルコール	ジオール	液晶化温度 (°C)
B T	ユニリン 425	B P	90
B T	ユニリン 550	B P	100
B T	ユニリン 700	B P	110
T A	ユニリン 425	B P	110
T A	ユニリン 700	B P	110
B T	ユニリン 425	B A	—
T A	ユニリン 425	B A	—
B T	ユニリン 425	E G	—
T A	ユニリン 425	E G	—

B T : 無水ベンゼンテトラカルボン酸、T A : 無水ベンゼントリカルボン酸

B P : ピスフェノール、B A : ピスフェノール A

E G : エチレングリコール

ユニリン 425 : MW = 460、ユニリン 550 : MW = 550

、ユニリン 700 : MW = 700

液晶化温度 : 加熱型偏光顕微鏡にて偏光をかけ色調を目視判定した。

【0017】

【発明の効果】本発明により、長鎖を側鎖に有するポリエステルが得る事が出来た。更に、ピフェノールの様な

顕微鏡により 110°C でポリマーの配向による液晶挙動が観察出来た。また冷却してもその配向が保持される事が分かった。

【0015】実施例 4

9.5 部

40.5 部

50 部

たところ、ピフェノールを用いた場合、所定の芳香族ポリエステルが得られた。数平均分子量は約 3200 であった。本発明のポリエステルはポリマーの配向による液晶挙動を示す事が偏光顕微鏡で確認できた。他のポリエステルの合成結果を併せて下記の表に示した。

【0016】

ポリエステル合成結果

ジオールを用いる事により液晶ポリエステルと同様のポリマーの配向に由来する液晶挙動を低温で示す芳香族ポリエステルが得る事ができた。